(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-313313A) (43)公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)

| (51) Int. Cl. ⁷ | | | F I | | | | テーマコード(参考) | | | | |
|--|-----------------|-------------------|---|----|---------------------------------------|---------|---------------------------------|-------------|-----------|--------------|--------------------------------|
| C 0 8 J | 5/18 | | | | C 0 8 J | 5/1 | 8 | | | 4F071 | |
| B 2 9 C | 33/68 | | | | B 2 9 C | 33/6 | 8 . | | | 4F100 | • |
| B 3 2 B | 27/00 | | | | B 3 2 B | 27/0 | 0 | | L | 4F202 | ! |
| 2 | 27/20 | | | | | 27/2 | 0 | | Z | 4J002 | 2 |
| C 0 8 K | 3/34 | | | | C 0 8 K | 3/3 | 4 | | | | |
| | 審査請求 | 未請求 | 請求項の数10 | OL | | | | (全1 | 6月 | 〔) | 最終頁に続く |
| (21)出願番号 (22)出願日 (31)優先権主張 (32)優先日 (33)優先権主張 | 平 長番号 特 平 | 成15年2月 第2002-4 | 5735 (P2003-35735) 13日 (2003. 2. 13) 6642 (P2002-46642) 122日 (2002. 2. 22) | | (71)出願 <i>)</i> (72)発明和 (72)発明和 | 積大柴大業松大 | 阪府大 山 晃 阪府三 株式会 本 弘 | 工業株式 下本 化 一 | 玄西: 本町 | 天満2丁 百山2- | 「目4番4号 -1 積水化学エ -1 積水化学エ |
| | | | | | | | | | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】離型フィルム

(57)【要約】

【課題】 耐熱性、離型性、非汚染性、回路パターンの 凹凸への追従性に優れ、熱プレス成形温度においてもク ッション性、強度、寸法安定性に優れ、かつ、ハロゲン 系難燃剤を含有せずに優れた難燃性及び低い延焼性を有 し安全性が高く、廃棄時の環境負荷が小さい離型フィル ムを提供する。

【解決手段】 少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂からなる樹脂100重量部、層状珪酸塩0.1~100重量部を含有する樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する雕型フィルム。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂からなる樹脂100重量部、層状珪酸塩0.1~100重量部を含有する樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有することを特徴とする雕型フィルム。

【請求項2】 熱可塑性樹脂は、主鎖中に芳香環構造を 有する非ハロゲン系の結晶性樹脂であることを特徴とす る請求項1記載の離型フィルム。

【請求項3】 主鎖中に芳香環構造を有する非ハロゲン 10 系の結晶性樹脂は、結晶性芳香族ポリエステル樹脂であ ることを特徴とする請求項2記載の離型フィルム。

【請求項4】 主鎖中に芳香環構造を有する非ハロゲン系の結晶性樹脂は、結晶成分がブチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項2記載の雕型フィルム。

【請求項5】 少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂からなる樹脂100重量部、層状珪酸塩0.1~100重量部を含有する樹脂組成物からなる層は、170℃における貯蔵弾性率が20~200MPaであり、170℃における引張破壊伸びが500%以上であり、かつ、170℃において3MPaで60分間加圧されたときに加圧された面の寸法変化率が1.5%以下であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の雕型フィルム。

【請求項6】 層状珪酸塩が、モンモリロナイト、ヘクトライト、及び、膨潤性マイカからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の離型フィルム。

【請求項7】 層状珪酸塩が、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンを含有することを特徴とする請求項 301、2、3、4、5又は6記載の離型フィルム。

【請求項8】 層状珪酸塩は、樹脂組成物からなる層中において、広角 X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が 3 n m以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が 5 層以下の積層体として分散していることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6 又は7 記載の離型フィルム。

【請求項9】 プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、又は、多層プリント配線板の製造工程において、プリプレグ又は耐熱フィルムを介して銅張積層板 40 又は銅箔を熱プレス成形する際に、プレス熱板とプリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、又は、多層プリント配線板との接着を防ぐために用いられることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8 記載の雕型フィルム。

【請求項10】 フレキシブルプリント基板の製造工程において、熱プレス成形によりカバーレイフィルムを熱硬化性接着剤で接着する際に、カバーレイフィルムと熱プレス板、又は、カバーレイフィルム同士の接着を防ぐために用いられることを特徴とする請求項1、2、3、

4、5、6、7又は8記載の離型フィルム。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、離型性、 非汚染性に優れ、かつ、ハロゲン系難燃剤を含有せずに 難燃性に優れ、廃棄処理が容易な離型フィルムに関す る

[0002]

【従来の技術】従来から、ブリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、多層プリント配線板等の製造工程において、プリプレグ又は耐熱フィルムを介して銅張積層板又は銅箔を熱プレスする際には、雕型フィルムが使用されている。また、フレキシブルプリント基板の製造工程において、電気回路を形成したフレキシブルプリント基板本体に、熱硬化型接着剤によってカバーレイフィルムを熱プレス接着する際にも、カバーレイフィルムと熱プレス板とが接着するのを防止するために、雕型フィルムが広く使用されている。

【0003】近年、離型フィルムに対しては、熱プレス成形に耐え得る耐熱性、プリント配線基板や熱プレス板に対する離型性といった機能に加えて、環境問題や安全性に対する社会的要請の高まりから、廃棄処理の容易性が求められるようになってきた。また、熱プレス成形時の製品歩留り向上のため、銅回路に対する非汚染性も重要となってきている。

【0004】従来、離型フィルムとしては、特許文献1 や特許文献2において開示されているような、フッ素系フィルム、シリコーン塗布ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が用いられてきた。

【0005】しかしながら、フッ素系フィルムは、耐熱性、離型性、非汚染性に優れているが、高価であるうえ、廃棄処理において焼却する際に燃焼しにくく、有毒ガスを発生するという問題点があった。一方、シリコーン塗布ポリエチレンテレフタレートフィルム及びポリメチルペンテンフィルムは、シリコーン又は構成成分中の低分子量体が移行することによってプリント配線基板とりわけ銅回路の汚染を引き起こし品質を損なうおそれがあるという問題点があった。また、ポリプロピレンフィルムは耐熱性に劣り離型性が不充分であるという問題点があった。

[0006]

【特許文献 1】特開平 2 - 1 7 5 2 4 7 号公報 【特許文献 2】特開平 5 - 2 8 3 8 6 2 号公報 【0 0 0 7】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に 鑑み、耐熱性、離型性、非汚染性に優れ、かつ、ハロゲ ン系難燃剤を含有せずに難燃性に優れ、廃棄処理が容易 な雕型フィルムを提供することを目的とするものであ

50

る。

[8000]

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び/又は熱硬化性樹脂からなる樹脂100重量部、層状珪酸塩0.1~100重量部を含有する樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する離型フィルムである。以下に本発明を詳述する。

【0009】本発明の離型フィルムは、樹脂組成物から なる層を少なくとも1層有するものである。上記樹脂組 成物は、少なくとも1種の熱可塑性樹脂及び/又は熱硬 化性樹脂からなる樹脂を含有するものである。上記熱可 10 塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリフェニ レンエーテル樹脂、官能基変性されたポリフェニレンエ ーテル樹脂;ポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基変 性されたポリフェニレンエーテル樹脂と、ポリスチレン 樹脂等のポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基変性さ れたポリフェニレンエーテル樹脂と相溶し得る熱可塑性 樹脂との混合物;脂環式炭化水素樹脂、熱可塑性ポリイ ミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹 脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリアミドイミド樹 脂、ポリエステルイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ オレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、 ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹 脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸エス テル樹脂、ポリオキシメテレン樹脂等が挙げられる。な かでも、非ハロゲン系の樹脂が好ましく、主鎖中に芳香 環構造を有する非ハロゲン系の結晶性樹脂がより好まし い。これらの熱可塑性樹脂は、単独で用いられてもよ く、2種以上が併用されてもよい。

【0010】上記非ハロゲン系の樹脂は、非ハロゲン系であることから廃棄後の処理で有毒ガスを発生すること 30がない。なかでも、ポリフェニレンエーテル樹脂、脂環式炭化水素樹脂、主鎖中に芳香環構造を有する非ハロゲン系の結晶性樹脂等の耐熱性の高い樹脂が好ましい。

【0011】上記ポリフェニレンエーテル樹脂としては、ポリフェニレンエーテル単独重合体及びポリフェニレンエーテル共重合体が挙げられる。上記ポリフェニレンエーテル単独重合体としては特に限定されず、例えば、ポリ(2,6ージメチルー1,4ーフェニレン)エーテル、ポリ(2ーメチルー6ーエチルー1,4ーフェニレン)エーテル、ポリ(2ーエチルー1,4ープロピルー1,4ーフェニレン)エーテル、ポリ(2ーエチルー6ーロプロピルー1,4ーフェニレン)エーテル、ポリ(2ーエチルー6ーロブチルー1,4ーフェニレン)エーテル、ポリ(2ーエチルー6ーロブチルー1,4ーフェニレン)エーテル、ポリ(2ーエチルー6ーロブラルー1,4ーフェニレン)エーテル、ポリ(2ーメチルー6ービドロキシエチルー1,4ーフェニレン)エーテル等が挙げられる。

【0012】上記ポリフェニレンエーテル共重合体としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエー 50

テル単独重合体の繰り返し単位中に2,3,6ートリメチルフェノール等のアルキル三置換フェノール等を一部含有する共重合体や、これらのポリフェニレンエーテル共重合体に更にスチレン、αーメチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーの1種又は2種以上がグラフト共重合された共重合体等が挙げられる。これらのポリフェニレンエーテル樹脂は、それぞれ単独で用いられてもよく、組成、成分、分子量等の異なるものが2種以上併用されてもよい。

【0013】上記官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニレンエーテル樹脂が無水マレイン酸基、グリシジル基、アミノ基、アリル基等の官能基の1種又は2種以上で変性されたもの等が挙げられる。これらの官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0014】上記ポリフェニレンエーテル樹脂又は官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂とポリスば、上記ポリフェニレンエーテル樹脂とポリスば、色記ポリフェニレンエーテル樹脂又は上記官能基変性されたポリフェニレンエーテル樹脂と、スチレン単独重合体;スチレンとαーメチルスチレン、エチルスチレン、エチルスチレン、ボーブチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系系レンガ脂との共重合体;スチレン系系が増加した。上記ポリスチレン樹脂は、単独で用いられてもよい。また、これらのポリスチレン柑脂とい。また、これらのポリスチレン樹脂は、単独で用いられてもよい。な、2種以上が併用されてもよい。単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0015】上記脂環式炭化水素樹脂としては、高分子鎖中に環状の炭化水素基を有する炭化水素樹脂であれば特に限定されず、例えば、環状オレフィン、すなわちノルボルネン系モノマーの単独重合体又は共重合体等が挙げられる。これらの脂環式炭化水素樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0016】上記環状オレフィンとしては特に限定されず、例えば、ノルボルネン、メタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノオクタヒドロアントラセン、ジメタノデカヒドロアントラセン、ジュタリボカウロペンタジエン、メタノオクタヒドロベンゾインデン、メタノデカヒドロベンゾインデン、メタノオクタヒドロフルオレン、ジメタノオクタヒドロフルオレン、ジメタノオクタヒドロフルオレン、ジメタノオクタヒドロフルオレンやこれらの置換体等が挙げられる。これらの環状オレフィンは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0017】上記ノルボルネン等の置換体における置換基としては特に限定されず、例えば、アルキル基、アルキリデン基、アリール基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ピリジル基、ハロゲン原子等の公知の炭化水素基や極性基が挙げられる。これらの置換基は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0018】上記ノルボルネン等の置換体としては特に限定されず、例えば、5ーメチルー2ーノルボルネン、5,5ージメチルー2ーノルボルネン、5ーエチルー2ーノルボルネン、5ーブチルー2ーノルボルネン、5ーブチルー2ーノルボルネン、5ーメトキシカルボニルー2ーノルボルネン、5ーメトキシカルボニルー2ーノルボルネン、5ーメチルー5ーメトキシカルボニルー2ーノルボルネン、5ーフェニルー5ーメチルー2ーノルボルネン等が挙げられる。これらのノルボルネン等の置換体は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0019】上記脂環式炭化水素樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ジェイエスアール(JSR)社製の商品名「アートン」シリーズや日本ゼオン社 20製の商品名「ゼオノア」シリーズ、三井化学社製の商品名「アペル」シリーズ等が挙げられる。

【0020】上記主鎖中に芳香環構造を有する非ハロゲン系の結晶性樹脂とは、ベンゼン環、置換ベンゼン環、 世換アントラセン環等の芳香環が主鎖の一部を構成しており、フシ素、塩素、臭素等のハロゲン原子を有していない結晶性樹脂を意味する。上記主鎖中に芳香環構造を有する非ハロゲン系の結晶性樹脂としては特に限定されず、例えば、結晶性芳香族ポリエステル樹脂、ポリフェ 30 ニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、芳香族ポリアミド樹脂等が挙げられる。なかでも、ヘテロ原子を分子内に含まず焼却時の環境負荷を軽減でき、経済的にも有利な結晶性芳香族ポリエステル樹脂が好ましい。

【0021】上記結晶性芳香族ポリエステル樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、テレフタル酸ブタンジオールポリテ 40トラメチレングリコール共重合体等が挙げられる。なかでも、ポリブチレンテレフタレートが好ましい。ブチレンテレフタレート成分が結晶性芳香族ポリエステル樹脂の結晶性骨格として含まれることにより、非汚染性及び結晶性が優れたものとなる。

【0022】上記結晶性芳香族ポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸、又は、エステルの形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体と、低分子量脂肪族ジオール又は高分子量ジオールとを反応させることにより得ることができる。なかでも、芳香族ジカルボン酸、又は、エス 50

テルの形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体と低分子量脂肪族ジオールとを反応させることにより得られる結晶性芳香族ポリエステル樹脂と、芳香族ジカルボン酸、又は、エステルの形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体と低分子量脂肪族ジオール及び高分子量ジオールとを反応させることにより得られる結晶性芳香族ポリエステル樹脂との混合樹脂が好適に用いられる。

【0023】上記混合樹脂の混合比としては特に限定されないが、芳香族ジカルボン酸、又は、エステルの形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体と低分子量脂肪族ジオールとを反応させて得られる結晶性芳香族ポリエステルが50~100重量%であり、芳香族ジカルボン酸、又は、エステルの形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体と、低分子量脂肪族ジオール及び高分子量ジオールとを反応させて得られる結晶性芳香族ポリエステルが0~50重量%であることが好ましい。

【0024】上記芳香族ジカルボン酸、又は、エステルを形成性可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体としては特に限定されず、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、オルトフタル酸ジメチル、ナフタリンジカルボン酸ジメチル、パラフェニレンジカルボン酸ジメチル等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0025】上記低分子量脂肪族ジオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1,2ープロパンジオール、1,3ープロパンジオール、1,3ープタンジオール、1,4ーブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5ーペンタンジオール、1,6ーへキサンジオール、1,4ーシクロへキサンジメタノール等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0026】上記高分子量ジオールとしては特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0027】上記混合樹脂は、高分子量ジオール成分を含まない結晶性芳香族ポリエステルからなるマトリックス中に、高分子量ジオール成分を含有する結晶性芳香族ポリエステルが微小に分散することにより、耐熱性、離型性を維持したうえで、優れた柔軟性を有するので、この混合樹脂を用いて得られた雕型フィルムは、耐熱性及び雕型性と、回路パターン、スルーホール等の基板上の凹凸に対する追従性とのバランスにおいてきわめて優れたものである。

【0028】上記熱硬化性樹脂とは、常温では液状、半 固形状又は固形状等であって常温下又は加熱下で流動性 を示す比較的低分子量の物質が、硬化剤、触媒又は熱の 作用によって硬化反応や架橋反応等の化学反応を起こし て分子量を増大させながら網目状の三次元構造を形成し てなる不溶不融性の樹脂を意味する。

【〇〇29】上記熱硬化性樹脂としては特に限定され ず、例えば、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレ ンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ユリア樹 脂、アリル樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、 フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマレイ ミドトリアジン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、メラ ミン樹脂、ポリウレタン樹脂、アニリン樹脂等が挙げら 10 れる。なかでも、エポキシ樹脂、熱硬化型変性ポリフェ ニレンエーテル樹脂、熱硬化型ポリイミド樹脂、ユリア 樹脂、アリル樹脂、ケイ素樹脂、ベンゾオキサジン樹 脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビスマ レイミドトリアジン樹脂等が好適である。これらの熱硬 化性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用 されてもよい。

【0030】上記エポキシ樹脂とは、少なくとも1個の オキシラン環(エポキシ基)を有する有機化合物をい う。上記エポキシ樹脂中のエポキシ基の数としては、1 分子当たり1個以上であることが好ましく、1分子当た り2個以上であることがより好ましい。ここで、1分子 当たりのエポキシ基の数は、エポキシ樹脂中のエポキシ 基の総数をエポキシ樹脂中の分子の総数で除算すること により求められる。

【〇〇31】上記エポキシ樹脂としては特に限定され ず、従来公知のエポキシ樹脂を用いることができ、例え ば、以下に示したエポキシ樹脂(1)~エポキシ樹脂 (11) 等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単 独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。 【0032】上記エポキシ樹脂(1)としては、ビスフ エノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキ シ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェ ノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ 樹脂;フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾー ルノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ 樹脂;トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル 等の芳香族エポキシ樹脂及びこれらの水添化物や臭素化 物等が挙げられる。

【0033】上記エポキシ樹脂(2)としては、3,4 40 の二重結合をエポキシ化したもの等が挙げられる。 -エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシ クロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-2 ーメチルシクロヘキシルメチルー3,4-エポキシー2 - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4 -エポキシシクロヘキシル) アジペート、ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペー ト、ビス(3、4-エポキシー6-メチルシクロヘキシ ルメチル) アジペート、2ー(3,4ーエポキシシクロ ヘキシルー5, 5ースピロー3, 4ーエポキシ)シクロ ヘキサノン-メタージオキサン、ビス (2,3-エポキ 50 するポリエステル樹脂等が挙げられる。

シシクロペンチル)エーテル等の脂環族エポキシ樹脂等 が挙げられる。かかるエポキシ樹脂 (2) のうち市販さ れているものとしては、例えば、商品名「EHPE-3) 150」(軟化温度71℃、ダイセル化学工業社製)等 が挙げられる。

【0034】上記エポキシ樹脂(3)としては、1,4 ープタンジオールのジグリシジルエーテル、1,6-ヘ キサンジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンの トリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのト リグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグ リシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリ シジルエーテル、炭素数が2~9(好ましくは2~4) のアルキレン基を含むポリオキシアルキレングリコール やポリテトラメチレンエーテルグリコール等を含む長鎖 ポリオールのポリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキ シ樹脂等が挙げられる。

【〇〇35】上記エポキシ樹脂(4)としては、フタル 酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリ シジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエ ステル、ジグリシジルーpーオキシ安息香酸、サリチル 酸のグリシジルエーテルーグリシジルエステル、ダイマ ー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル型エポ キシ樹脂及びこれらの水添化物等が挙げられる。

【0036】上記エポキシ樹脂(5)としては、トリグ リシジルイソシアヌレート、環状アルキレン尿素のN, N'ージグリシジル誘導体、pーアミノフェノールの N, N, O-トリグリシジル誘導体、m-アミノフェノ ールのN,N,O-トリグリシジル誘導体等のグリシジ ルアミン型エポキシ樹脂及びこれらの水添化物等が挙げ られる。

【0037】上記エポキシ樹脂(6)としては、グリシ ジル(メタ)アクリレートと、エチレン、酢酸ビニル、 (メタ) アクリル酸エステル等のラジカル重合性モノマ ーとの共重合体等が挙げられる。なお、本明細書におい て、(メタ)アクリルとは、アクリル又はメタクリルを 意味する。

【0038】上記エポキシ樹脂(7)としては、エポキ シ化ポリブタジエン等の共役ジエン化合物を主体とする 重合体又はその部分水添物の重合体における不飽和炭素

【0039】上記エポキシ樹脂(8)としては、エポキ シ化SBS等のような、ビニル芳香族化合物を主体とす る重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする重 合体プロック又はその部分水添物の重合体ブロックとを 同一分子内にもつブロック共重合体における、共役ジエ ン化合物の不飽和炭素の二重結合をエポキシ化したもの 等が挙げられる。

【0040】上記エポキシ樹脂(9)としては、1分子 当たり1個以上、好ましくは2個以上のエポキシ基を有

【0041】上記エポキシ樹脂(10)としては、上記 エポキシ樹脂(1)~(9)の構造中にウレタン結合や ポリカプロラクトン結合を導入した、ウレタン変成エポ キシ樹脂やポリカプロラクトン変成エポキシ樹脂等が挙 げられる。

【0042】上記エポキシ樹脂(11)としては、上記 エポキシ樹脂 (1) ~ (10) にNBR、CTBN、ポ リブタジエン、アクリルゴム等のゴム成分を含有させた ゴム変成エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0043】上記エポキシ樹脂の硬化反応に用いる硬化 10 剤としては特に限定されず、従来公知のエポキシ樹脂用 の硬化剤を用いることができ、例えば、アミン化合物、 アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等 の化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒ ドラジド化合物、メラミン化合物、酸無水物、フェノー ル化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオ ン重合開始剤、ジシアンアミド及びその誘導体等が挙げ られる。これらの硬化剤は、単独で用いられてもよく、 2種以上が併用されてもよい。

【0044】上記アミン化合物としては特に限定され ず、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミ ン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミ ン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピ レントリアミン等の鎖状脂肪族アミン及びその誘導体; メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノー3-メチルシクロヘキシル) メタン、ジアミノ ジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロ ヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3, 9-ビス (3-アミノプロピル) 2, 4, 8, 10-テトラオキ サスピロ (5, 5) ウンデカン等の環状脂肪族アミン及 30 びその誘導体;m-キシレンジアミン、 $\alpha-$ (m/pア ミノフェニル) エチルアミン、m-フェニレンジアミ ン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルス ルフォン、α, αービス(4ーアミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等の芳香族アミン及びその誘導 体等が挙げられる。

【0045】上記アミン化合物から合成される化合物と しては特に限定されず、例えば、上記アミン化合物と、 コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ド デカ二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドロイソ 40 フタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロイ ソフタル酸等のカルボン酸化合物とから合成されるポリ アミノアミド化合物及びその誘導体;上記アミン化合物 と、ジアミノジフェニルメタンビスマレイミド等のマレ イミド化合物とから合成されるポリアミノイミド化合物 及びその誘導体;上記アミン化合物とケトン化合物とか ら合成されるケチミン化合物及びその誘導体;上記アミ ン化合物と、エポキシ化合物、尿素、チオ尿素、アルデ ヒド化合物、フェノール化合物、アクリル系化合物等の 化合物とから合成されるポリアミノ化合物及びその誘導 50 オン重合触媒が挙げられる。

体等が挙げられる。

【〇〇46】上記3級アミン化合物としては特に限定さ れず、例えば、N,N-ジメチルピペラジン、ピリジ ン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2ー(ジメチ ルアミノメチル) フェノール、2,4,6-トリス(ジ メチルアミノメチル) フェノール、1, 8-ジアザビス シクロ(5, 4, 0)ウンデセン-1及びその誘導体等 が挙げられる。

【0047】上記イミダゾール化合物としては特に限定 されず、例えば、2ーメチルイミダゾール、2-エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾー ル、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミ ダゾール及びその誘導体等が挙げられる。

【0048】上記ヒドラジド化合物としては特に限定さ れず、例えば、1,3-ビス(ヒドラジノカルボエチ ル) -5-イソプロピルヒダントイン、7, 11-オク タデカジエンー1, 18-ジカルボヒドラジド、エイコ サン二酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド及びそ の誘導体等が挙げられる。

【0049】上記メラミン化合物としては特に限定され ず、例えば、2, 4ージアミノー6ービニルー1, 3, 5-トリアジン及びその誘導体等が挙げられる。

【0050】上記酸無水物としては特に限定されず、例 えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメ リット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水 物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテー ト、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、メ チルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタ ル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、ト リアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無 水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル) -3-メチル - 3 - シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、 トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン 酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸 無水物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物 及びその誘導体等が挙げられる。

【0051】上記フェノール化合物としては特に限定さ れず、例えば、フェノールノボラック、o-クレゾール ノボラック、pークレゾールノボラック、tーブチルフ エノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール 及びその誘導体等が挙げられる。

【0052】上記熱潜在性カチオン重合触媒としては特 に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ化 リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、ベンジル スルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンジルピ リジニウム塩、ベンジルホスホニウム塩等のイオン性熱 潜在性カチオン重合触媒;Nーベンジルフタルイミド、 芳香族スルホン酸エステル等の非イオン性熱潜在性カチ

12

【0053】上記光潜在性カチオン重合開始剤としては 特に限定されず、例えば、6フッ化アンチモン、6フッ 化リン、4フッ化ホウ素等を対アニオンとした、芳香族 ジアソニウム塩、芳香族ハロニウム塩及び芳香族スルホ ニウム塩等のオニウム塩類、並びに、鉄-アレン錯体、 チタノセン錯体及びアリールシラノールーアルミニウム 錯体等の有機金属錯体類等のイオン性光潜在性カチオン 重合開始剤;ニトロベンジルエステル、スルホン酸誘導 体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、 ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスホナート 10 等の非イオン性光潜在性カチオン重合開始剤が挙げられ る。

11

【0054】上記熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル 樹脂としては特に限定されず、例えば、上記ポリフェニ レンエーテル樹脂をグリシジル基、イソシアネート基、 アミノ基等の熱硬化性を有する官能基で変性した樹脂等 が挙げられる。これらの熱硬化型変性ポリフェニレンエ ーテル樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併 用されてもよい。

【〇〇55】上記熱硬化性ポリイミド樹脂としては、分 20 子主鎖中にイミド結合を有する樹脂であれば特に限定さ れず、具体的には、例えば、芳香族ジアミンと芳香族テ トラカルボン酸との縮合重合体、芳香族ジアミンとビス マレイミドとの付加重合体であるビスマレイミド樹脂、 アミノ安息香酸ヒドラジドとビスマレイミドとの付加重 合体であるポリアミノビスマレイミド樹脂、ジシアネー ト化合物とビスマレイミド樹脂とからなるビスマレイミ ドトリアジン樹脂等が挙げられる。なかでもビスマレイ ミドトリアジン樹脂が好適に用いられる。これらの熱硬 化性ポリイミド樹脂は、単独で用いられてもよく、2種 30 以上が併用されてもよい。

【0056】上記ユリア樹脂としては、尿素とホルムア ルデヒドとの付加縮合反応で得られる熱硬化性樹脂であ れば特に限定されない。上記ユリア樹脂の硬化反応に用 いられる硬化剤としては特に限定されず、例えば、無機 酸、有機酸、酸性硫酸ナトリウムのような酸性塩からな る顕在性硬化剤;カルボン酸エステル、酸無水物、塩化 アンモニウム、リン酸アンモニウム等の塩類のような潜 在性硬化剤が挙げられる。なかでも、貯蔵寿命等から潜 在性硬化剤が好ましい。

【0057】上記アリル樹脂としては、ジアリルフタレ ートモノマーの重合及び硬化反応によって得られるもの であれば特に限定されない。上記ジアリルフタレートモ*

【0065】上記層状珪酸塩の層間に存在する交換性金 属カチオンとは、層状珪酸塩の薄片状結晶表面に存在す るナトリウムやカルシウム等の金属イオンを意味し、こ れらの金属イオンは、カチオン性物質とのカチオン交換 性を有するため、カチオン性を有する種々の物質を上記 層状珪酸塩の結晶層間に挿入(インターカレート)する 50

*ノマーとしては、例えば、オルソ体、イソ体、テレ体が 挙げられる。硬化反応の触媒としては特に限定されない が、例えば、t-ブチルパーベンゾエートとジーt-ブ チルパーオキシドとの併用が好適である。

【0058】上記ケイ素樹脂としては、分子鎖中にケイ 素ーケイ素結合、ケイ素-炭素結合、シロキサン結合又 はケイ素ー窒素結合を含むものであれば特に限定され ず、具体的には、例えば、ポリシロキサン、ポリカルボ シラン、ポリシラザン等が挙げられる。

【0059】上記ベンゾオキサジン樹脂としては、ベン ゾオキサジンモノマーのオキサジン環の開環重合によっ て得られるものであれば特に限定されない。上記ベンゾ オキサジンモノマーとしては特に限定されず、例えば、 オキサジン環の窒素にフェニル基、メチル基、シクロへ キシル基等の官能基が結合したもの等が挙げられる。 【0060】上記樹脂組成物は、層状珪酸塩を含有する ものである。なお、本明細書において、層状珪酸塩と は、層間に交換性金属カチオンを有する層状の珪酸塩鉱 物を意味し、天然物であってもよく、合成物であっても よい。

【0061】上記層状珪酸塩としては特に限定されず、 例えば、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイ ト、バイデライト、スティブンサイト及びノントロナイ ト等のスメクタイト系粘土鉱物、膨潤性マイカ、バーミ キュライト、ハロイサイト等が挙げられる。なかでも、 モンモリロナイト、ヘクトライト、膨潤性マイカからな る群より選択される少なくとも1種が好適に用いられ る。これらの層状珪酸塩は、単独で用いられてもよく、 2種以上が併用されてもよい。

【0062】上記層状珪酸塩の結晶形状としては特に限 定されないが、平均長さの好ましい下限は0. 01μ m、上限は3 μ m、厚さの好ましい下限は0.001 μ m、上限は1 μ m、アスペクト比の好ましい下限は2 0、上限は500であり、平均長さのより好ましい下限 は0.05μm、上限は2μm、厚さのより好ましい下 限は0.01μm、上限は0.5μm、アスペクト比の より好ましい下限は50、上限は200である。

【0063】上記層状珪酸塩は、下記式(1)で定義さ れる形状異方性効果が大きいことが好ましい。形状異方 40 性効果の大きい層状珪酸塩を用いることにより、上記樹 脂組成物は優れた力学的物性を有するものとなる。

[0064]

【数1】

形状異方性効果=薄片状結晶の積層面の表面積/薄片状結晶の積層側面の表面積 (1) ことができる。

【0066】上記層状珪酸塩のカチオン交換容量として は特に限定されないが、好ましい下限は50ミリ等量/ 100g、上限は200ミリ等量/100gである。5 0ミリ等量/100g未満であると、カチオン交換によ り層状珪酸塩の結晶層間にインターカレートされるカチ

オン性物質の量が少なくなるために、結晶層間が充分に 非極性化(疎水化)されないことがある。200ミリ等 量/100gを超えると、層状珪酸塩の結晶層間の結合 力が強固になりすぎて、結晶薄片が剥離し難くなること がある。

【0067】上記層状珪酸塩としては、化学処理される ことにより熱硬化性樹脂及び/又は熱可塑性樹脂からな る樹脂中への分散性を向上されたものであることが好ま しい。かかる層状珪酸塩を、以下、有機化層状珪酸塩と もいう。上記化学処理としては、例えば、以下に示す化 10 学修飾(1)法~化学修飾(6)法によって実施するこ とができる。これらの化学修飾法は、単独で用いられて もよく、2種以上が併用されてもよい。

【0068】上記化学修飾(1)法とは、カチオン性界 面活性剤によるカチオン交換法ともいい、具体的には、 ポリフェニレンエーテル樹脂等の低極性樹脂を用いて上 記樹脂組成物を得る際に予め層状珪酸塩の層間をカチオ ン性界面活性剤でカチオン交換し、疎水化しておく方法。 である。予め層状珪酸塩の層間を疎水化しておくことに より、層状珪酸塩と低極性樹脂との親和性が髙まり、層 20 状珪酸塩を低極性樹脂中により均一に微分散させること ができる。

【〇〇69】上記カチオン性界面活性剤としては特に限 定されず、例えば、4級アンモニウム塩、4級ホスホニ ウム塩等が挙げられる。なかでも、層状珪酸塩の結晶層 間を充分に疎水化できることから、炭素数6以上のアル キルアンモニウムイオンを含有する、炭素数 6 以上のア ルキル鎖を有する4級アンモニウム塩が好適に用いられ る。

【0070】上記4級アンモニウム塩としては特に限定 30 されず、例えば、トリメチルアルキルアンモニウム塩、 トリエチルアルキルアンモニウム塩、トリブチルアルキ ルアンモニウム塩、ジメチルジアルキルアンモニウム 塩、ジブチルジアルキルアンモニウム塩、メチルベンジ ルジアルキルアンモニウム塩、ジベンジルジアルキルア ンモニウム塩、トリアルキルメチルアンモニウム塩、ト リアルキルエチルアンモニウム塩、トリアルキルブチル アンモニウム塩、芳香環を有する4級アンモニウム塩、 トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来 の4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を2 40 つ有するジアルキル 4 級アンモニウム塩、ポリプロピレ ングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウ ム塩、ポリエチレングリコール鎖を1つ有するトリアル キル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖 を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩等が挙げ られる。なかでも、ラウリルトリメチルアンモニウム 塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチ ルメチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモ ニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステ

レン-N-ラウリル-N,N-ジメチルアンモニウム塩 等が好適である。これらの4級アンモニウム塩は、単独 で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。 【0071】上記4級ホスホニウム塩としては特に限定

されず、例えば、ドデシルトリフェニルホスホニウム 塩、メチルトリフェニルホスホニウム塩、ラウリルトリ メチルホスホニウム塩、ステアリルトリメチルホスホニ ウム塩、トリオクチルホスホニウム塩、トリオクチルメ チルホスホニウム塩、ジステアリルジメチルホスホニウ ム塩、ジステアリルジベンジルホスホニウム塩等が挙げ られる。これらの4級ホスホニウム塩は、単独で用いら れてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0072】上記化学修飾(2)法とは、化学修飾

(1) 法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面 に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基又 は水酸基との化学的親和性の大きい官能基を分子末端に 1個以上有する化合物で化学処理する方法である。

【0073】上記水酸基と化学結合し得る官能基又は水 酸基との化学的親和性の大きい官能基としては特に限定 されず、例えば、アルコキシ基、グリシジル基、カルボ キシル基(二塩基性酸無水物も包含する)、水酸基、イ ソシアネート基、アルデヒド基等が挙げられる。

【0074】上記水酸基と化学結合し得る官能基を有す る化合物又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基を 有する化合物としては特に限定されず、例えば、上記官 能基を有する、シラン化合物、チタネート化合物、グリ シジル化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げら れる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

【0075】上記シラン化合物としては特に限定され ず、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエ トキシシラン、ビニルトリス (βーメトキシエトキシ) シラン、ソーアミノプロピルトリメトキシシラン、ゾー アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γーアミノプ ロピルジメチルメトキシシラン、テーアミノプロピルト リエトキシシラン、γーアミノプロピルメチルジエトキ シシラン、ァーアミノプロピルジメチルエトキシシラ ン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシ ラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキ シシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、N-β-(ア ミノエチル) γーアミノプロピルトリメトキシシラン、 Νーβー (アミノエチル) γーアミノプロピルトリエト キシシラン、N-β- (アミノエチル) γ-アミノプロ ピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキ シシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、ソーメタ クリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γーメタ クリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、γーメタ クリロキシプロピルトリメトキシシラン、γーメタクリ ロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。こ アリルジベンジルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチ 50 れらのシラン化合物は、単独で用いられてもよく、2種 以上が併用されてもよい。

【0076】上記化学修飾(3)法とは、化学修飾

(1) 法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面 に存在する水酸基を、水酸基と化学結合し得る官能基又 は水酸基と化学的親和性の大きい官能基と、反応性官能 基を分子末端に1個以上有する化合物とで化学処理する 方法である。

【0077】上記化学修飾(4)法は、化学修飾(1) 法で化学処理された有機化層状珪酸塩の結晶表面を、ア ニオン性界面活性を有する化合物で化学処理する方法で 10 ある。

【0078】上記アニオン性界面活性を有する化合物と しては、イオン相互作用により層状珪酸塩を化学処理で きるものであれば特に限定されず、例えば、ラウリル酸 ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナト リウム、髙級アルコール硫酸エステル塩、第2級髙級ア ルコール硫酸エステル塩、不飽和アルコール硫酸エステ ル塩等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いら れてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【〇〇79】上記化学修飾(5)法とは、上記アニオン 20 性界面活性を有する化合物のうち、分子鎖中のアニオン 部位以外に反応性官能基を1個以上有する化合物で化学 処理する方法である。

【0080】上記化学修飾(6)法とは、化学修飾

(1) 法~化学修飾(5) 法のいずれかの方法で化学処 理された有機化層状珪酸塩に、更に、例えば、無水マレ イン酸変性ポリフェニレンエーテル樹脂のような層状珪 酸塩と反応可能な官能基を有する樹脂を、熱硬化性樹脂 及び/又は熱可塑性樹脂からなる樹脂として用いる方法 である。

【0081】上記層状珪酸塩は、樹脂組成物からなる層 中において、広角X線回折測定法により測定される(O 01) 面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一 部又は全部の積層体が5層以下に分散していることが好*

5 層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合(%)=(Y/X)×100

【0085】また、層状珪酸塩の積層体における積層数 としては、層状珪酸塩の分散による効果を得るためには 5層以下であることが好ましく、より好ましくは3層以 下であり、更に好ましくは1層である。

【0086】上記樹脂組成物は、樹脂と層状珪酸塩との 40 界面面積が充分に大きいことにより、樹脂と層状珪酸塩 の表面との相互作用が大きくなるので、溶融粘度が高ま り成形性が向上することに加え、常温から髙温までの広 い温度領域で弾性率等の力学的物性が向上し、樹脂のガ ラス転移点又は融点以上の髙温でも力学的物性を保持す ることができ、髙温時の線膨張率も低く抑え、髙温での 雕型性を向上させることができる。かかる理由は明らか ではないが、ガラス転移点又は融点以上の領域において も、微分散状態の層状珪酸塩が一種の疑似架橋点として 作用しているためにこれら物性が発現すると考えられ

*ましい。上記層状珪酸塩の上記平均層間距離が3 n m以 上であり、かつ、層状珪酸塩の一部又は全部が5層以下 の積層体として分散することにより、熱硬化性樹脂及び /又は熱可塑性樹脂からなる樹脂と、層状珪酸塩との界 面面積は充分に大きく、かつ、層状珪酸塩の薄片状結晶 間の距離は適度なものとなり、層状珪酸塩の分散による 充分な効果が得られ、上記樹脂組成物において、通常の 無機充填材を用いたときよりも大きな力学的物性、難燃 性の改善効果が得られる。

【0082】上記平均層間距離の好ましい上限は5 n m である。 5 nmを超えると、層状珪酸塩の結晶薄片が層 毎に分離して相互作用が無視できるほど弱まるので、燃 焼時の被膜形成が遅くなり、難燃性の向上が充分に得ら れないことがある。なお、本明細書において、層状珪酸 塩の平均層間距離とは、層状珪酸塩の薄片状結晶を層と みなした場合における層間の距離の平均を意味し、X線 回折ピーク及び透過型電子顕微鏡撮影、すなわち、広角 X線回折測定法により算出することができるものであ

【0083】上記層状珪酸塩の一部又は全部が5層以下 の積層体として分散するとは、具体的には、層状珪酸塩 の薄片状結晶間の相互作用が弱められて薄片状結晶の積 層体の一部又は全部が分散していることを意味する。好 ましくは、層状珪酸塩の10%以上が5層以下の積層体 として分散しており、層状珪酸塩の20%以上が5層以 下の積層体として分散していることがより好ましい。な お、5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の 割合は、上記樹脂組成物を透過型電子顕微鏡により5万 ~10万倍に拡大して観察し、一定面積中において観察 できる層状珪酸塩の積層体の全層数X及び5層以下の積 層体として分散している積層体の層数Yを計測すること により、下記式 (2) から算出することができる。

[0084]

【数2】

る。一方、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離が適度なも のとなると、上記樹脂組成物は、燃焼時に、層状珪酸塩 の薄片状結晶が移動して難燃被膜となり得る焼結体を形 成しやすくなる。この焼結体は、燃焼時の早い段階で形 成されるので、外界からの酸素の供給を遮断するのみな らず、燃焼により発生する可燃性ガスをも遮断すること ができ、上記樹脂組成物は優れた難燃性を発現する。

【〇〇87】更に、上記樹脂組成物は、樹脂中では無機 物に比べて気体分子の方がはるかに拡散しやすく、樹脂 中を拡散する際に気体分子は無機物を迂回しながら拡散 するので、ガスバリア性が向上する。同様にして気体分 子以外に対するバリア性も向上し、耐溶剤性、吸湿性、 吸水性等が向上する。これにより、樹脂組成物中の微量 添加物が表面にブリードアウトしてメッキ不良等の不具 50 合が発生することを抑制し、熱プレス成形時のクリーン 性を向上することもできる。かかる高温物性、寸法安定性、耐溶剤性、耐吸湿性、バリア性が発現することで、 樹脂組成物の品質は向上する。

【0088】上記層状珪酸塩の配合量の下限は、少なくとも1種以上の熱硬化性樹脂及び/又は熱可塑性樹脂からなる樹脂100重量部に対して0.1重量部、上限は100重量部である。0.1重量部未満であると、難燃性や力学物性の改善効果が小さくなる。100重量部を超えると、本発明の雕型フィルムのフィルム強度が低下することから実用性に乏しくなる。好ましい下限は0.5重量部、上限は50重量部である。0.5重量部未満であると、本発明の雕型フィルムを薄く成形した際に充分な機械物性、難燃効果が得られないことがある。50重量部を超えると、成形性が低下することがある。50重量部を超えると、成形性が低下することがある。50重量部を超えると、成形性が低下することがある。20重量部であると機械物性、工程適性において問題となる領域はなく、充分な難燃効果が得られる。

【0089】上記樹脂組成物には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて特性を改質するために、改質用の熱可塑性樹脂、ゴム成分、オリゴマ一類、造核 20剤、酸化防止剤(老化防止剤)、熱安定剤、光安定剤、滑剤、難燃剤、防曇剤、繊維、無機充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、高級脂肪酸塩等の添加剤が配合されてもよい。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。なお、造核剤は、結晶を微細化するための結晶核となり、物性を均一化する補助手段とすることができる。

【0090】上記改質用の熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリオレフィン樹脂、変性ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルフォン樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。

【0091】上記ゴム成分としては特に限定されず、例えば、天然ゴム、スチレンーブタジエン共重合体、ポリプタジエン、ポリイソプレン、アクリルニトリルーブタジエン共重合体、エチレンープロピレン共重合体(EPM、EPDM)、ポリクロロプレン、ブチルゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0092】上記酸化防止剤としては特に限定されず、例えば、1、3、5ートリメチルー2、4、6ートリス(3、5ージーtーブチルー4ーヒドロキシベンジル)ベンゼン、3、9ービス{2ー〔3ー(3ーtーブチルー4ーヒドロキシー5ーメチルフェニル)ープロピオニロキシ]ー1、1ージメチルエチル}ー2、4、8、10ーテトラオキサスピロ〔5、5〕ウンデカン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤等が挙げられる。

【0093】上記熱安定剤としては特に限定されず、例えば、トリス(2、4ージー t ーブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、2ー t ーブチルーαー(3ー t ーブチルー4ーヒドロキシフェニル)ーpークメニルビス(pーノニルフェニル)ホスファイト、ジミリスチル3、3′ーチオジプロピオネート、ジステアリル3、3′ーチオジプロピオネート、ペンタエリスチリルテトラキス(3ーラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル3、3′ーチオジプロピオネート等10が挙げられる。

【0094】上記繊維としては特に限定されず、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、炭化珪素繊維、アルミナ繊維、アモルファス繊維、シリコン・チタン・炭素系繊維等の無機繊維;アラミド繊維等の有機繊維等が挙げられる。

【0095】上記無機充填剤としては特に限定されず、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク、硫酸バリウム、アルミナ、酸化珪素、ハイドロタルサイトのような層状複水和物等が挙げられる。

【0096】上記難燃剤としては特に限定されず、例えば、ヘキサブロモシクロドデカン、トリスー(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ペンタブロモフェニルアリルエーテル等が挙げられる。

【0097】上記紫外線吸収剤としては特に限定されず、例えば、p-t-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシー4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー4-メトキシー2'-カルボキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒドロキシブチロフェノン等が挙げられる。

【0098】上記帯電防止剤としては特に限定されず、 例えば、N, N-ビス (ヒドロキシエチル) アルキルア ミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルファ ネート等が挙げられる。

【0099】上記高級脂肪酸塩としては特に限定されず、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0100】本発明の離型フィルムは、上記樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有するものである。本発明の離型フィルムは、上記樹脂組成物からなる層のみで構成された離型フィルム(以下、離型フィルム(I)ともいう)であってもよく、層状珪酸塩を含有していない樹脂フィルムの少なくとも片面に上記離型フィルム(I)が積層された積層離型フィルム(以下、離型フィルム(II)ともいう)であってもよい。

 とし、芳香族ジカルボン酸、又は、エステルの形成が可能な芳香族ジカルボン酸の誘導体と低分子量脂肪族ジオール及び高分子量ジオールとを反応させて得られる結晶性芳香族ポリエステルを含有する樹脂組成物を内層とすることにより、熱プレス成形に耐え得る耐熱性、雕型性を維持しながら柔軟性を得ることができる。かかる層が積層されてなる雕型フィルムは、耐熱性及び雕型性と、回路パターン、スルーホール等の基板上の凹凸への追ば性とのバランスがきわめて優れたものとなる。上記多層構造の本発明の雕型フィルムにおける上記内層の厚さは、全体の厚さを1としたときに、好ましい上限は0.5である。

【0102】本発明の離型フィルム(I)の表面は、平滑性を有することが好ましいが、ハンドリングに必要なスリップ性、アンチブロッキング性等が付与されていてもよい。また、熱プレス成形時の空気抜けを目的として、少なくとも片面に適度のエンボス模様が設けられていてもよい。

【0103】本発明の雕型フィルム(I)の厚さの好ましい下限は 5μ m、上限は 300μ mである。 5μ m未 20満であると、強度が不足することがあり、 300μ mを超えると、熱プレス成形時の熱伝導率が悪くなることがある。より好ましい下限は 10μ m、上限は 100μ mである。 100μ m未満であると、離型フィルムの断面積が小さいので、熱プレス成形時に生じる離型フィルムの収縮力を低減することができ、熱プレス成形による回路パターンへの影響を小さくすることができる。更に好ましい上限は 50μ m以下である。

【0104】本発明の離型フィルム(I)は、上記樹脂組成物からなることにより、170℃における貯蔵弾性30率を20~200MPaにすることができる。20MPa未満であると、熱プレス成形に耐え得る耐熱性を発現することができないことがある。200MPaを超えると、熱プレス成形時に離型フィルムが充分変形しないため、回路パターン、スルーホール等の基板上の凹凸に対する追従性が低下し、例えば、フレキシブルプリント基板におけるカバーレイフィルムの回路パターンへの均一な密着性が低下することがある。好ましい上限は150MPaである。なお、上記貯蔵弾性率は、動的粘弾性測定により得られるものであり、粘弾性スペクトロメータ40ーによって測定することができる。

【0105】本発明の離型フィルム(I)は、上記樹脂組成物からなることにより、170℃における引張破壊伸びを500%以上にすることができる。500%未満であると、熱プレス成形時に基板上の凹凸により裂けて、基板を汚染してしまうことがある。好ましくは800%以上である。なお、上記引張破壊伸びは、JISK7127に準拠して測定することができる。

【0106】本発明の雕型フィルム(I)は、上記樹脂組成物からなることにより、170℃において3MPa

で60分間加圧されたときの加圧された面の寸法変化率を1.5%以下にすることができる。1.5%を超えると、熱プレス成形時に回路パターンを損なうことがある。好ましくは1.0%以下である。なお、上記寸法変化率は、加圧前に押出成形の方向(MD方向)及びそれに対する直角方向(TD方向)に100mm間隔の標線をそれぞれ記入し、加圧後に標線間距離を測定し、その平均値を L_{MD} 及び L_{TD} としたときに、下記式(3)で定義されるものである。寸法変化率MD又は L_{TD} -100(3)

【0107】本発明の離型フィルム(I)の製造方法と しては特に限定されず、例えば、溶液キャスティング 法、溶融成形法等が挙げられる。上記溶液キャスティン グ法としては特に限定されず、例えば、上記樹脂を溶剤 に溶解した溶液を、金属製のエンドレスベルトや平滑な 樹脂フィルム等の支持体上に塗工した後、塗膜を均一に 加熱し乾燥させて成膜する方法等が挙げられる。また、 上記溶液キャスティング法は、べた印刷法であってもよ い。上記熱硬化性樹脂の場合、溶液キャスティング法に て乾燥塗膜を得た後、硬化させて本発明の離型フィルム (I) を得ることが一般的である。上記溶剤としては上 記樹脂を溶解するものであれば特に限定されず、2種以 上が併用されてもよい。上記溶液を塗工するためのコー ターとしては特に限定されず、所望の塗工の厚さや溶液 の粘度等の性状に合わせて適宜選択され、例えば、コン マコーター、ロールコーター、ダイコーター等の通常の **塗工用コーターが挙げられる。上記塗膜の乾燥方法とし** ては特に限定されず、通常の乾燥方法を用いることがで きるが、鲎膜を均一に加熱して乾燥できることから、赤 外線加熱が好適である。

【0108】上記溶融成形法としては特に限定されず、 従来公知の熱可塑性樹脂フィルムの成膜方法を用いることができ、具体的には、例えば、空冷式及び水冷式イン フレーション押出法、Tダイ押出法等が挙げられる。

【0109】本発明の離型フィルム(I)の製造においては、耐熱性、離型性、寸法安定性を向上させるために熱処理を行ってもよい。上記熱処理の温度は本発明の離型フィルム(I)を構成する樹脂組成物の融点よりも低い温度であれば高温であるほど効果的であり、170℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましい。

【0110】本発明の雕型フィルム(I)の製造においては、耐熱性、雕型性、寸法安定性を向上させるために、一軸又は二軸方向に延伸する方法、表面をパフロール等でこする方法等が行われてもよい。

【0111】本発明の雕型フィルム (II) は、層状珪酸塩を含有していない樹脂フィルムの少なくとも片面に本発明の雕型フィルム (I) が積層されてなる雕型フィルムである。かかる本発明の雕型フィルム (II) は、熱プレス成形の際に圧力を均一にかけるのに必要なクッション性や強度を有しており、例えば、フレキシブルプ

リント基板におけるカバーレイフィルムの回路パターン への均一な密着性に優れている。

【0112】上記樹脂フィルムを構成する樹脂組成物としては特に限定されないが、例えば、使用後の廃棄の容易さから、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレンーメチルメタクリレート共重合体、エチレン一酢酸ビニル共重合体等のオレフィン樹脂が好ましい。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0113】上記樹脂フィルムには、積層される本発明 10の雕型フィルム(I)との接着性を向上させるために、酸変性ポリオレフィン樹脂、グリシジル変性ポリオレフィン樹脂等の変性ポリオレフィン樹脂や上記雕型フィルム(I)を構成する樹脂組成物が混合されてもよい。かかる混合がなされた樹脂組成物は、上記樹脂フィルムと積層される本発明の雕型フィルム(I)との接着樹脂層を形成するのに用いてもよく、上記樹脂フィルム自体を形成するのに用いてもよい。

【0114】上記樹脂フィルムを構成する樹脂組成物の 融点の好ましい下限は50℃、上限は130℃である。 融点が50℃~130℃であると、プリプレグや熱硬化 性接着剤のスルーホールへのしみだしを抑制し、また、 回路パターンへの均一な密着性を得ることができる。

【0115】上記樹脂フィルムを構成する樹脂組成物の 170℃における複素粘性率の好ましい下限は100P a・s、上限は10000Pa・sである。100~1 0000Pa・sであると、回路パターンへの均一な密 着性を得ることができる。

【0116】上記樹脂フィルム上に積層される本発明の 離型フィルム (I) の厚さの好ましい下限は 0.5μ m、上限は 100μ mである。 0.5μ m未満である と、強度が不足することがある。 100μ mを超える と、熱伝導率が低下することがあり、コストも高くなる。

【0117】本発明の雕型フィルム(II)の好ましい厚さの下限は 5μ m、上限は 300μ mである。 5μ m 未満であると、強度が不足することがある。 300μ m を超えると、熱プレス成形時の熱伝導率が低下することがある。より好ましい下限は 25μ m、上限は 200μ mである。

【0118】本発明の雕型フィルム(II)の軟化温度の好ましい下限は40℃、上限は120℃である。40~120℃であると、プリプレグや熱硬化性接着剤のスルーホールへのしみだしを抑制し、また、回路パターンへの均一な密着性を得ることができる。なお、上記軟化温度の測定はJIS K 7196に準拠することにより行うことできる。

【0119】本発明の離型フィルム(II)の製造方法としては特に限定されず、例えば、水冷式及び空冷式共押出インフレーション法、共押出てダイ法で製膜する方 50

法、本発明の離型フィルム(!) に樹脂フィルムを構成 する樹脂組成物を押出ラミネーション法にて積層する方 法、本発明の離型フィルム(!) と上記樹脂フィルムと をドライラミネーションする方法、溶液キャスティング 法、熱プレス成形法等が挙げられる。なかでも、各層の 厚さの制御に優れていることから共押出てダイ法で製膜 する方法が好ましい。

【0120】上記溶液キャスティング法では、例えば、上記樹脂フィルム上にアンカー層を下塗り処理した後、アンカー層上に非ハロゲン系の結晶性樹脂を溶剤に溶解した溶液を塗工し、塗膜を均一に加熱し乾燥させて本発明の離型フィルム(I)を形成させる。

【0121】上記熱プレス成形では、例えば、上記樹脂フィルムと本発明の離型フィルム(I)とを重ね合わせて熱プレス成形する。熱プレス成形の前に予め共押出、貼合わせ等の公知の方法で、本発明の離型フィルム

(I) 上に上記樹脂フィルムの接着樹脂層を設けてもよい。

【0122】本発明の雕型フィルム(II)の製造においては、耐熱性、雕型性、寸法安定性を向上させるために、熱処理、表面をパフロール等でこする処理等が行われてもよい。上記熱処理の温度は本発明の雕型フィルム(I)を構成する樹脂組成物の融点よりも低い温度であれば高温であるほど効果的であり、170℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましい。

【0123】本発明の離型フィルムは、耐熱性、離型性、非汚染性に優れ、安全かつ容易に廃棄処理できることから、プリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、又は、多層プリント配線板の製造工程において、プリプレグ又は耐熱フィルムを介して銅張積層板又は銅箔を熱プレス成形する際に、プレス熱板とプリント配線基板、フレキシブルプリント配線基板、又は、多層プリント配線板との接着を防ぐために好適に用いられる。

【0124】本発明の離型フィルムは、耐熱性、離型性、非汚染性に優れ、安全かつ容易に廃棄処理できることから、フレキシブルプリント基板の製造工程において、熱プレス成形によりカバーレイフィルムを熱硬化性接着剤で接着する際に、カバーレイフィルムと熱プレス板、又は、カバーレイフィルム同士の接着を防ぐために40 好適に用いられる。

【0125】更に、本発明の雕型フィルムは、ガラスクロス、炭素繊維、又は、アラミド繊維とエポキシ樹脂とからなるプリプレグをオートクレーブ中で硬化させて製造される釣竿やゴルフクラブのシャフト等のスポーツ用品、航空機の部品、ポリウレタンフォーム、セラミックシート、電気絶縁板等の製造においても好適に使用される。

【0126】本発明の離型フィルムは、耐熱性及び機械 特性に優れ、廃棄時の環境負荷も小さい。また、本発明 の雕型フィルムは、層状珪酸塩を含有することにより、 熱プレス成形温度における優れた寸法安定性を有し、回 路パターンのズレ等の不具合を抑制することができ、製 造工程等での万一の火災の場合でも優れた難燃性及び低 い延焼性を有し、安全性が高い。更に、本発明の離型フ ィルムは、融点と貯蔵弾性率とを制御することにより、 熱プレス成形温度における構成分子の分子運動を抑制 し、優れた雕型性を発現させることができ、貯蔵弾性率 と引張破壊伸びとを制御することにより、熱プレス成形 温度におけるクッション性と強度とを兼ね備え、回路パ ターンの凹凸への優れた追従性を発現し、かつ、クッシ 10 ョン層樹脂の基板表面への漏出を抑制することができ る。このように本発明の離型フィルムを用いることによ り、プリント配線板の製造における熱プレス成形の際の 製品歩留まりを飛躍的に向上させることができる。

[0127]

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説 明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるも のではない。

【0128】 (実施例1)

(1) 離型フィルムの作製

熱可塑性樹脂としてペルプレン P150B (東洋紡績 社製、ポリエステル樹脂)100重量部、ジステアリル ジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された天 然モンモリロナイト(豊順洋行社製、New S-Be n D) 7. 7 重量部を押出機に投入し、230℃で溶 融可塑化しTダイスより押出成形して厚さ50 μ mのフ ィルムを得、これを離型フィルム(Ⅰ)とした。

【0129】 (2) 樹脂フィルムの作製

- 低密度ポリエチレン樹脂(日本ポリケム社製、ノバテッ クレD LE425)を押出機に投入し、230℃に加 30 熱して溶融可塑化しTダイスより押出成形して、厚さ1 OOμmの樹脂フィルムを得た。

【0130】(3)銅張り積層板の作製

厚さ25μmのポリイミドフィルム(デュポン社製、カ プトン)をベースフィルムとし、ベースフィルム上に厚 さ35μm、幅50μmの銅箔を厚さ20μmのエポキ シ系接着剤層で接着した銅張り積層板を得た。

【0131】 (4)カバーレイフィルムの作製

厚さ25μmのポリイミドフィルム(デュポン社製、カ プトン)上に、流動開始温度80℃のエポキシ系接着剤 40 を厚さ20μmで塗布してカバーレイフィルムを得た。 【0132】 (5) フレキシブルプリント基板の作製 上記離型フィルム(I)、銅張り積層板、カバーレイフ ィルム、雕型フィルム(I)、樹脂フィルムをこの順に 重ね合わせたものを1セットとして、32セットを熱プ レス板に載置し、プレス温度170℃、プレス圧300 N/cm²、プレス時間60分間の条件で熱プレス成形 した後、プレス圧を開放し、樹脂フィルムを取り除き、 雕型フィルム(I)を引き剝がして、フレキシブルプリ ント基板を得た。

【0133】(実施例2)熱可塑性樹脂としてペルプレ ン P150B (東洋紡績社製、ポリエステル樹脂) の 代りに、ハイトレル 4275JB(東レ・デュポン社 製)を用いて離型フィルム(I)を得たこと以外、実施 例1と同様にしてフレキシブルプリント基板を得た。

24

【0134】 (実施例3) 熱可塑性樹脂としてペルプレ ン P150B(東洋紡績社製、ポリエステル樹脂)1 O O 重量部、ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩 で有機化処理が施された天然モンモリロナイト(豊順洋 行社製、New S-Ben D) 7. 7重量部を押出 機に投入し、230℃で溶融可塑化しTダイスより押出 成形して厚さ25μmのフィルムを得た。得られたフィ ルムを実施例1 (2)と同様にして作製された樹脂フィ ルムの上に重ねて180℃の熱プレスにて加圧ラミネー トしたものを離型フィルム(II)とした。この離型フ ィルム(II)を離型フィルム(I)と樹脂フィルムと を重ね合わせたものの代りに使用したこと以外、実施例 1と同様にしてフレキシブルプリント基板を作製した。 【0135】(比較例1)ジステアリルジメチル4級ア 20 ンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナ イト(豊順洋行社製、New S-Ben D)を用い なかったこと、及び、熱可塑性樹脂としてペルプレン P150B(東洋紡績社製、ポリエステル樹脂)の代り に、ノバテックPP FB3GT(日本ポリケム社製、 非ハロゲン系の結晶性樹脂)を押出機に投入し、250 ℃で溶融可塑化しTダイスより押出成形して厚さ50μ mのフィルムを得、離型フィルム(I)としたこと以 外、実施例1と同様にしてフレキシブルプリント基板を 作製した。

【0136】(比較例2)ジステアリルジメチル4級ア ンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナ イト(豊順洋行社製、New S-Ben D)を用い ずに離型フィルム(I)を得たこと以外は、実施例1と 同様にしてフレキシブルプリント基板を作製した。

【0137】 (評価) 実施例1、2及び比較例1、2で 作製された雕型フィルム(1)、実施例3で作製された 離型フィルム(II)について、それぞれ下記方法によ り各種物性を測定した。

【0138】(1)貯蔵弾性率

粘弾性スペクトロメーター(レオメトリックサイエンテ ィフィックエフイー社製、RSA-2)を用い、昇温速 度5℃/分、周波数1. 61Hz、ひずみ0. 05%の 条件で測定した。

【0139】(2)引張破壊伸び

JIS K 7127に準拠し、試験片タイプ5の打ち 抜き試験片について試験速度500mm/分の条件で測 定した。

【0 1 4 0】 (3) 寸法変化率

50

押出成形の方向(MD方向)及びそれに対する直角方向 (TD方向) に100mm間隔の標線をそれぞれ記入

26

*均値しмо及びしтоを測定した。下記式 (3) より寸法変

25

し、プレス温度170℃、プレス圧3MPa、プレス時 間60分間の条件でプレスを行った後、標線間距離の平*

寸法変化率MD又はTD (%) = LMD又はLTD-100

【0141】(4)層状珪酸塩の平均層間距離 X線回折測定装置(リガク社製、RINT1100)を 用いて、層状珪酸塩の積層面の回折より得られる回折ピークの2度を測定した。下記式(4)のブラックの回折 式により、層状珪酸塩の(001)面間隔 d を算出し、 得られた d を平均層間距離(n m)とした。

 $\lambda = 2 d s i n \theta$

(4)

上記式(4)中、 λ は0. 154であり、 θ は回折角を表す。

【0142】(5)5層以下の積層体として分散してい※ 5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合(%)=(Y/X)×100 (2

【0144】(6)燃焼時形状保持性

ASTM E 1354「建築材料の燃焼性試験方法」に準拠して、100mm×100mmに裁断した雕型フィルムにコーンカロリーメーターによって50kW/m²の熱線を照射して燃焼させた。このとき燃焼前後での離型フィルムの形状の変化を目視で観察し、下記判定基 20 準により燃焼時形状保持性を評価した。

〇:形状変化は微少であった。

×:形状変化が激しかった。

【O 1 4 5】 (7) 最大発熱速度

ASTM E 1354「建築材料の燃焼性試験方法」 に準拠して、100mm×100mmに裁断した厚さ5 0μ mの雕型フィルムにコーンカロリーメーターによっ て50kW/m²の熱線を照射して燃焼させ、このとき の最大発熱速度(kW/m²)を測定した。

【0146】実施例1、2、3及び比較例2で作製され 30 たフレキシブルプリント基板では、カバーレイフィルムのない銅箔からなる電極部分においても銅箔が完全に露出しており、雕型フィルム(I)及び雕型フィルム(II)の剥離性は良好であった。また、カバーレイフィルムと基板本体とは完全に密着しており、空気の残存部分(ボイド)は認められず、密着性は良好であった。また、有機物の付着による電極汚染は認められず、電極部分の銅箔の導電性は充分であり、実用上問題となるような回路の変形も見られなかった。更に、カバーレイフィルムのない部分での銅箔表面への接着剤の流れ出しは、40カバーレイフィルム端部より0.1mm以下であり、接着剤の流れ出しは充分に防止されていた。

[0147]

【表1】

※る層状珪酸塩の割合

化率MD又はTDを算出した。

透過型電子顕微鏡を用いて5万~10万倍で観察して、 一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全 層数 (X)、及び、5層以下の積層体として分散してい る層状珪酸塩の層数 (Y)を計測し、下記式 (2)によ り5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割 10 合 (%)を算出した。

[0143]

【数3】

7 4 回路對於 容融配着し実用出来な がし 4 電心で尖 医穿世 良好 與 良年 皮尔 料罐性 最大組織 速度 (kW/m³) 1300 650 380 ş 90 0 0 0 × х 10以下 1017 **対**201 ı 平均層間 距離 (nm) 3.51 3.517 3.511 MD:0.6 TD:0.5 MD:1.0 TD:0.8 MD:0.6 TD:0.5 ξË は仲の。 様が(% 1800 1500 1500 野村 衛在半 (MPa) 120 20 23 83 調り 210 210 159 ន្ត 200 8 8 8 重ね合わせ 無な合わせ 重わ合わせ LDPE
を通ります。
フィバム
関節用形態 重ね合わせ 加圧ラミネート を回り 20 20 25 င္သ S 7.7 7.7 型フィ 8 8 8 8 ਭੂ 品官里 バテックPP FB3GT ペルプレン P150B くイトング 4275JB 50B 03 锹福定 书表定

27

*【0148】 実施例1、2、3で作製された離型フィル ムは各種物性に優れ、これを用いて得られたフレキシブ ルプリント基板では、電極汚染や回路の変形が発生する ことなく、良好な密着性を示した。一方、層状珪酸塩を 用いなかった比較例1、2で作製された離型フィルムは 燃焼時の形状保持性等で劣っていた。

28

[0149]

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、離型性、非汚 染性に優れ、かつ、ハロゲン系難燃剤を含有せずに難燃 10 性に優れ、廃棄処理が容易な離型フィルムを提供するこ とができる。

[0150]

【作用】本発明の離型フィルムは、耐熱性及び機械特性 に優れ、廃棄時の環境負荷も小さい。また、本発明の離 型フィルムは、層状珪酸塩を含有することにより、熱プ レス成形温度における優れた寸法安定性を有し、回路パ ターンのズレ等の不具合を抑制することができ、製造工 程等での万一の火災の場合でも優れた難燃性及び低い延 焼性を有し、安全性が高い。更に、本発明の離型フィル 20 ムは、融点と貯蔵弾性率とを制御することにより、熱プ レス成形温度における構成分子の分子運動を抑制し、優 れた離型性を発現させることができ、貯蔵弾性率と引張 破壊伸びとを制御することにより、熱プレス成形温度に おけるクッション性と強度とを兼ね備え、回路パターン の凹凸への優れた追従性を発現し、かつ、クッション層 樹脂の基板表面への漏出を抑制することができる。この ように本発明の離型フィルムを用いることにより、プリ ント配線板の製造における熱プレス成形の際の製品歩留 まりは飛躍的に向上する。

30

40

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

CO8L 67/02

FI

テーマコード(参考)

CO8L 67/02 101/00 H05K 3/00

101/00

3/00 H05K

Z

F ターム(参考) 4F071 AA14 AA22 AA28 AA29 AA30 AA33 AA40 AA42 AA43 AA45 AA49 AA51 AA52 AA54 AA58 AA60 AA60X AA64 AA65 AA78 AB26 AB30 AE12 AE22 AF20Y AF21Y AF54Y AH13 BA01 BB06 BC01 BC17

> 4F100 AA03A AC03A AC05A AC10A AK01A AK42A AR00B BA02 BA07 GB90 JA11A JB13A JB16A JJ03 JJ07 JK02A JL04A JL06 JL14 JL14B YY00A

4F202 AA03 AA13 AA24 AA25 AA32 AA36 AB07 AB16 AC03 AG01 AG03 AH36 AJ11 CA09 CA17 CM72 CM73

4J002 BB001 BC031 BE021 BE061
BF021 BG041 BG051 BK001
CB001 CC041 CC161 CC181
CD001 CD051 CD061 CE001
CF001 CF011 CF051 CF061
CF071 CF081 CF211 CH071
CH091 CK021 CL001 CM011
CM021 CM041 CM051 CN031
CP001 DJ006 DJ056 FB086
FB096 FB106 FB146 FD016

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.